

## 工作简报

# 傅立叶变换红外光谱法对聚氯乙烯及邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速鉴定

俞雄飞<sup>1</sup>, 林振兴<sup>1</sup>, 莫卫民<sup>2</sup>

(1. 宁波出入境检验检疫局, 宁波 315012; 2. 浙江工业大学 化材学院, 杭州 310005)

**摘要:** 应用傅立叶变换红外光谱法实现了聚氯乙烯及邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速鉴别。对聚氯乙烯的定性采用了衰减全反射技术, 用锗作为晶体材料, 对邻苯二甲酸酯类的定性则采用透射法。用溶解-沉淀法对试样进行分离和纯化, 所用溶剂为四氢呋喃, 沉淀剂为无水乙醇。经过此方法, 聚合物与增塑剂达到很好的分离和纯化。

**关键词:** 傅立叶变换红外光谱法; 聚氯乙烯; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4020(2007)11-0970-03

## Rapid Characterization of Polyvinyl Chloride and Phthalate Plasticizers by Fourier Transform-Infrared Spectrometry

YU Xiong-fei<sup>1</sup>, LIN Zhen-xin<sup>1</sup>, MO Wei-min<sup>2</sup>

(1. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China;

2. College of Chem. and Material Engineering, Zhejiang Industrial University, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A method of rapid characterization of polyvinyl chlorid (PVC) and phthalate plasticizers by Fourier transform infrared spectrometry (FT-IRS) was proposed. Detection of PVC was performed by the attenuated total reflection (ATR) technique using germanium as crystal material. Detection of phthalate plasticizers was carried out by the transmission method. Separation and purification of the sample were done by the dissolution and precipitation method using tetrahydrofuran as solvent and absolute alcohol as precipitant. By the method described effective separation of the polymer from the plasticizers was achieved.

**Keywords:** FT-IRS; Polyvinyl chloride; Phthalates; Plasticizer

“环境激素”(Environmental Hormone)是影响和扰乱生物体内分泌系统的化学物质的总称<sup>[1]</sup>, 尽管它们在环境中浓度极小, 但是一旦进入人体和动物体内, 可以与特定的激素受体结合, 进而诱导雌激素, 或者进一步与生物体脱氧核糖核酸(DNA)特定的片段结合, 使DNA序列或构象发生变化, 干扰内分泌系统的正常功能。已知和怀疑的环境激素主要是人工合成的化学物质。1997年, 世界野生动物基金会(WWF)提出的68种环境内分泌干扰物中有8种是邻苯二甲酸酯类化合物, 而这8种物质常作为

塑料增塑剂使用。

欧盟颁布的关于邻苯二甲酸酯的指导标准(第2005/84/EC), 要求邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)将被限制在所有儿童玩具和服装以及其他物品所使用的聚氯乙烯材料中使用。相应的邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)也限制在儿童玩具和服装以及所有可能被放入口中的物品中使用。所涉产品不仅包括36个月以下婴童的玩具、服装和护理品, 还包括其他年龄段儿童使用的可能会被放入口中的所有物品。

本文应用傅立叶变换红外光谱法(FTIR-ATR)筛选鉴定聚氯乙烯成分及增塑剂类别。衰减全反射

收稿日期: 2006-06-10

作者简介: 俞雄飞(1977—), 男, 衢州人, 硕士, 工程师, 主要从事色谱与光谱分析。

(ATR)技术为红外辐射通过在样品表面的穿透、反射,与样品发生相互作用而产生吸收,具有吸收谱的特性和形状,是一种非破坏性的分析方法。而且,对检测品几乎不用进行任何的制样准备,操作方便。检测聚氯乙烯成分时,样品经纯化后,无需进行溶剂铸膜就可以直接测定。本方法快速、安全、简便。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

NEXUS 型红外光谱仪; Rotavapor R-205 型旋转蒸发仪; SHA-C 恒温水浴振荡器; 80-2 离心沉淀器。试剂为分析纯。

### 1.2 仪器工作条件

傅立叶红外光谱仪: 衰减全反射(ATR)材料为锗晶体, 氘代硫酸三甘肽溴化钾(DTGS KBr)检测器, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描波数范围为  $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 塑料的快速检测

将塑料膜用剪刀剪成适当尺寸于样品架上, 然后置于样品窗中进行 ATR 红外光谱检测, 从红外光谱图可以判断样品的材质。如聚氯乙烯中添加一定量的增塑剂和填料, 会干扰试验的结果, 无法真实地显示样品的高聚物成分, 显示的只是添加剂与聚合物相叠加的红外光谱吸收。所以, 要对此类样品进行分离纯化。

### 1.4 样品的分离纯化处理

采用溶解-沉淀法, 进行增塑剂与聚氯乙烯的分离<sup>[2]</sup>。将待检测的聚氯乙烯制品, 剪下约  $0.5\text{ g}$  的碎片, 置于  $50\text{ mL}$  烧杯中, 加入四氢呋喃  $15\text{ mL}$ , 自动振荡使其充分溶解, 转入离心管后置于离心机, 转速为  $3\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心  $5\text{ min}$ , 取出后将清液过滤, 然后往澄清滤液中加无水乙醇  $15\text{ mL}$ , 立即出现白色絮状沉淀, 振荡使其充分沉淀, 过滤, 同时用无水乙醇洗涤滤渣三次, 收集滤液。取出滤渣置于小烧杯中, 干燥, 待测定。将分离得到的澄清液转入  $50\text{ mL}$  磨口圆底烧瓶中, 在旋转蒸发仪上进行浓缩, 除去四氢呋喃及无水乙醇, 以免干扰增塑剂的定性检测。

### 1.5 聚氯乙烯及增塑剂的定性检测

将干燥后的样品直接进行 ATR 法检测, 结果显示为聚氯乙烯。

用一次性吸管吸取少量浓缩液涂布于溴化钾盐片上, 用电吹风热吹液膜以除去溶剂干扰, 装好溴化

钾盐片进行红外光谱透射检测, 试验结果显示为 DEHP。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂存在对聚氯乙烯定性的干扰

增塑剂的添加可以降低聚合物的熔体粘度, 改善低温柔曲性, 改善冲击性能, 提高塑化率。邻苯二甲酸酯是应用最广泛的增塑剂, 大部分用作主增塑剂。在邻苯二甲酸酯的红外光谱中, 主要的特征吸收为  $1\ 725\text{ (C=O 伸缩振动)}$ ,  $1\ 600, 1\ 580\text{ (苯环骨架振动)}$ ,  $1\ 280, 1\ 120\text{ cm}^{-1}\text{ (C-O-C 伸缩振动)}$ , 其中  $1\ 280\text{ cm}^{-1}$  吸收带即强又宽, 常与  $1\ 725\text{ cm}^{-1}$  的吸收带有大致相等的强度, 其他的特征吸收带出现在  $1\ 070, 740, 700\text{ cm}^{-1}$ 。由上述特征吸收带可以确定邻苯二甲酸酯的存在<sup>[3]</sup>。聚氯乙烯材料中为了提高制品的强度往往添加填料如碳酸钙等。以上增塑剂和填料的加入均对聚合物的鉴定产生干扰。如图 1 为聚氯乙烯样品直接进行 FTIR-ATR 法分析得到的光谱图,  $1\ 725, 1\ 280\text{ cm}^{-1}$  处有明显的酯基吸收峰, 于  $1\ 430\text{ cm}^{-1}$  处有明显的填料吸收峰。

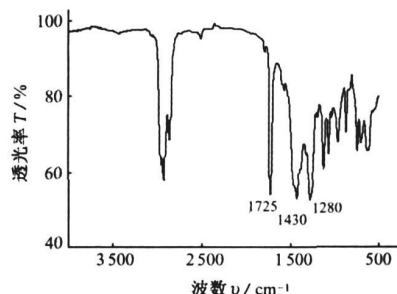


图 1 未经纯化的试样红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of sample without purification

### 2.2 溶剂和沉淀剂的选择

分离提纯操作中, 对于溶剂及沉淀剂的选择均有一定要求。溶剂即能溶解聚合物又能溶解增塑剂, 沉淀剂能溶解增塑剂但不能溶解聚合物。

应用溶解-沉淀法进行高聚物与增塑剂的分离, 可以消除增塑剂的干扰。环己酮和四氢呋喃对聚氯乙烯及增塑剂的溶解性都较好, 但环己酮的沸点较高为  $155.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 四氢呋喃的沸点为  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>。从溶剂的残留去除考虑, 采用四氢呋喃可以用作样品的溶剂。先用四氢呋喃将样品进行溶解, 然后用沉淀剂将聚合物沉淀富集, 从而将聚合物与添加剂分离开来。在沉淀剂的选择中, 甲醇和乙醇的沉淀效果都很好, 出于环境安全考虑, 选择乙醇作为沉淀剂。

## 2.3 分离提纯后的分析结果

### 2.3.1 聚氯乙烯成分的鉴定

样品经分离、纯化后,消除了增塑剂对检测的影响,图2为样品进行提纯处理后的光谱图。1736  $\text{cm}^{-1}$ 处的酯类特征吸收峰消失了,进行谱库搜寻结果为聚氯乙烯,匹配率达到94.7%。

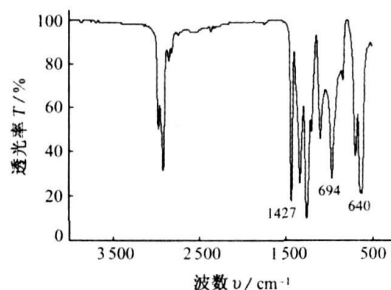


图2 经纯化的试样中聚合物的红外光谱

Fig. 2 IR-spectrum of polymer in sample after purification

### 2.3.2 增塑剂的鉴定

样品分离提纯得到的澄清溶液中含有增塑剂、四氢呋喃及无水乙醇,经浓缩处理得到较纯的增塑剂成分,然后进行红外光谱透射检测即可鉴定出增塑剂。图3为样品进行提纯处理后的光谱图。进行谱

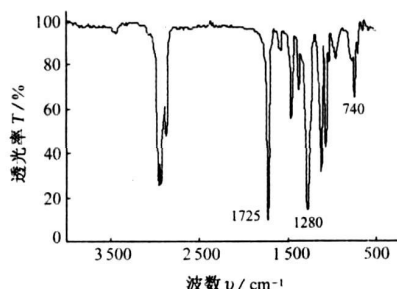


图3 经纯化的试样中增塑剂的红外光谱

Fig. 3 IR-spectrum of plasticizer in sample after purification

库搜寻结果为DEHP,匹配率达到97.1%。

### 参考文献:

- [1] 任仁. 环境激素的种类和污染途径[J]. 大学化学, 2001, 16(5): 30.
- [2] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 60.
- [3] 王正熙. 聚合物红外光谱分析与鉴定[M]. 四川: 四川大学出版社, 1989: 238.
- [4] 程能林. 溶剂手册[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 464.

(上接第969页)

$\text{L}^{-1} + \text{DNA } 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 2<sup>#</sup> 样品: 胰蛋白酶  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + \text{Al}^{3+} 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + \text{Na}^{+} 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + \text{DNA } 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 3<sup>#</sup> 样品: 溶菌酶  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + \text{Ag}^{+} 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + \text{DNA } 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行测定, 结果见表1。

表1 模拟试样中DNA的测定( $n=11$ )

Tab. 1 Determination of DNA in simulated samples and recovery test

样号 Sample number	DNA 加入量 Am't of DNA added $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 Am't of DNA found	回收率 Recovery /%	RSD /%
1	5.00	4.92	98.4	2.2
2	5.00	5.05	101.0	1.1
3	5.00	5.00	100.0	3.1

## 3 反应机理初步探讨

有机荧光小分子与核酸之间主要有静电、沟区、嵌入等作用。试验发现: 亚甲蓝与DNA作用后, 其吸收峰峰形、峰位并无明显变化但吸光度变化明显, 可认为亚甲蓝与DNA的碱基作用后观测不到明显

的价键作用, 比较DNA与亚甲蓝反应前后的紫外吸收光谱, 加入DNA后的峰高有所下降, 说明发生了褪色反应, 可以推测DNA与亚甲蓝发生了嵌入作用影响了亚甲蓝的特征吸收。从亚甲蓝的结构看, 其分子中配位能力很强的氮原子能与DNA分子中碱基上的氢形成氢键, 使它的助色作用下降, 吸收减弱。

### 参考文献:

- [1] 甘景锦, 甘纯玢, 胡炳环. 天然高分子化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 104-116.
- [2] 方光荣, 宋功成, 李瑛. 用结晶紫测定DNA的分光光度法[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 4: 45-47.
- [3] 张龙翔. 生化实验方法和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981: 219.
- [4] 许剑秋. 钼蓝比色法测定DNA的简便方法[J]. 粮食与饲料工业, 1997, 9: 40.
- [5] 陈秋影, 杨黄洪, 李东辉, 等. 耐尔蓝荧光探针法测定核酸[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 1999, 27: 105-106.
- [6] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1981: 264.